PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-150147
(43)Date of publication of application : 30.05.2000

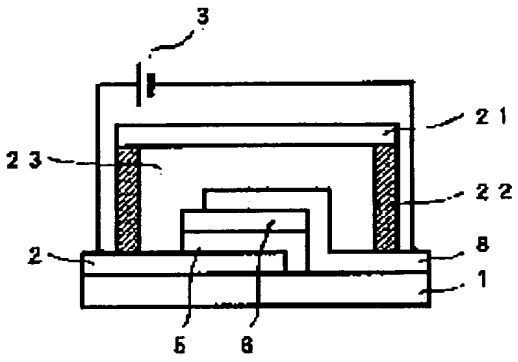
(51)Int.Cl. H05B 33/10
H05B 33/04
H05B 33/14

(21)Application number : 10-314746
(22)Date of filing : 05.11.1998

(71)Applicant : TORAY IND INC
(72)Inventor : FUJIMORI SHIGEO
HIMESHIMA YOSHIO
IKEDA TAKESHI

(54) MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an organic electroluminescence element capable of sufficiently and stably restraining the expansion of a dark spot with the elapse of time.
SOLUTION: This manufacturing method involves a process for forming a thin film layer at least including a luminous layer 6 made of an organic compound on a first electrode 2 formed on a substrate 1, another process for forming a second electrode 8 on the thin film layer, and a sealing process for pasting the substrate and a sealing plate 21 to each other. In addition, this manufacturing method is characteristic in that at least a part of the constituent members of the electroluminescence element is dehydrated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2000－150147
（Ｐ2000－150147Ａ）
(43)公開日　平成12年５月30日(2000.5.30)

(51)Int.Cl.'	識別記号	ＦＩ		テーマコード'（参考）
Ｈ０５Ｂ　33/10		Ｈ０５Ｂ　33/10		３Ｋ００７
33/04		33/04		
33/14		33/14	Ａ	

審査請求　未請求　請求項の数７　ＯＬ　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願平10－314746

(22)出願日　平成10年11月５日(1998.11.5)

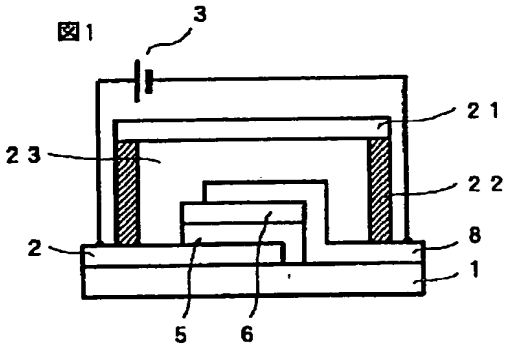
(71)出願人　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目２番１号
(72)発明者　藤森　茂雄
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　姫島　義夫
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　池田　武史
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　有機電界発光素子の製造方法

(57)【要約】
【課題】ダークスポットの経時的拡大を十分かつ安定に抑制することが可能な有機電界発光素子の製造方法を提供する。
【解決手段】本発明の有機電界発光素子の製造方法は、基板上に形成された第一電極上に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、第二電極を前記薄膜層上に形成する工程と、前記基板と封止板とを貼り合わせる封止工程とを含む有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機電界発光素子の構成部材の少なくとも一部を脱水処理することを特徴とするものである。

図1



1

【特許請求の範囲】

【請求項１】基板上に形成された第一電極上に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、第二電極を前記薄膜層上に形成する工程と、前記基板と封止板とを貼り合わせる封止工程とを含む有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機電界発光素子の構成部材の少なくとも一部を脱水処理することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法。

【請求項２】少なくとも一部分が薄膜層の厚さを上回る高さをもつスペーサーを基板上に形成し、前記スペーサー形成工程後に少なくとも前記基板を脱水処理することを特徴とする請求項１記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項３】構成部材の少なくとも一部を常圧もしくは減圧雰囲気下で５０℃以上に加熱することで脱水処理することを特徴とする請求項１記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項４】構成部材の少なくとも一部を露点－３０℃以下の低湿度雰囲気下で５０℃以上に加熱することで脱水処理することを特徴とする請求項１記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項５】構成部材の少なくとも一部を減圧雰囲気下に置くことで脱水処理することを特徴とする請求項１記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項６】基板と封止板とを露点－３０℃以下の低湿度雰囲気下で貼り合わせることを特徴とする請求項１記載の有機電界発光素子の製造方法。

【請求項７】第一電極を間隔をあけて配置された複数のストライプ状電極にパターニングし、かつ、第二電極を前記第一電極に対して交差する複数のストライプ状電極にパターニングすることを特徴とする請求項１記載の有機電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示素子、フラットパネルディスプレイ、バックライト、インテリアなどの分野に利用可能な有機電界発光素子の製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】有機電界発光素子は陽極から注入された正孔と陰極から注入された電子とが両極に挟まれた有機発光層内で再結合することにより発光するものである。その代表的な構造は、ガラス基板上に透明な第一電極（陽極）、正孔輸送層、有機発光層、第二電極（陰極）を積層したものであり、駆動により生じた発光は第一電極およびガラス基板を通じて外部に取り出される。このような有機電界発光素子では薄型、低電圧駆動下での高輝度発光や、有機発光材料を選択することによる多色発光が可能であり、発光デバイスやディスプレイなどに応用する検討が盛んである。

2

【０００３】有機電界発光素子における問題点の１つとして、ダークスポットと呼ばれる非発光部分の面積が経時的に大きくなることが挙げられる。このような特性劣化を引き起こす原因は水分であることが知られている。すなわち、水分が第二電極の欠陥などから有機薄膜層内に浸入し、素子を不活性化するものである。

【０００４】このように、ダークスポットの拡大を防止するためには、有機電界発光素子を低湿度雰囲気下に保つことが必要である。従来は、発光領域を封止板および接着手段により封止して、封止内部空間を真空に保持したり、低湿度の不活性ガスやオイルなどで満たす方法が用いられてきた。これらの方法では、接着手段などを選ぶことで外部から封止内部への水分の浸入を抑制することができる。さらに、外部から浸入する水分だけでなく、構成部材に吸着していた水分による封止内部の湿度上昇も防止するために、特開平３－２６１０９１号公報および特開平９－１４８０６６号公報では、封止内部空間に吸湿剤などの乾燥手段を設ける技術が開示されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来技術では構成部材に吸着している水分量そのものを減少させることができなかった。したがって、吸湿剤の有無にかかわらず封止内部では水分の再蒸発が起きるので、ダークスポットの拡大を完全に抑制することはできなかった。さらに、構成部材に吸着している水分量は常に一定ではなく、プロセス条件により増減するために、製造した有機電界発光素子間においてダークスポット拡大速度のばらつきが大きく、特性が安定しないという問題もあった。

【０００６】本発明はかかる問題を解決し、構成部材に吸着している水分量を減少させることによって、ダークスポットの経時的拡大を十分かつ安定に抑制することが可能な有機電界発光素子の製造方法を提供することが目的である。

【０００７】

【課題を解決するための手段】本発明は、基板上に形成された第一電極上に少なくとも有機化合物からなる発光層を含む薄膜層を形成する工程と、第二電極を前記薄膜層上に形成する工程と、前記基板と封止板とを貼り合わせる封止工程とを含む有機電界発光素子の製造方法であって、前記有機電界発光素子の構成部材の少なくとも一部を脱水処理することを特徴とする有機電界発光素子の製造方法である。

【０００８】

【発明の実施の形態】以下では本発明を詳しく説明するが、本発明は例示した形式や構造をもつ有機電界発光素子の製造方法に限定されるわけではない。したがって、単一発光素子、セグメント型、単純マトリクス型、アクティブマトリクス型などの発光素子の形式や、カラー、

モノクロなどの発光色数を問わず任意の構造の有機電界発光素子に適用することが可能である。

【０００９】本発明における有機電界発光素子の構成部材には、例えば図１に示す素子では、基板１、封止板２１、接着手段２２など封止内部空間２３に接するすべての部材が含まれる。素子構成によっては、配線、コネクター、引き出し電極、素子表面を覆う保護フィルムなども含まれる場合があり、構成部材は特に限定されるわけではない。

【００１０】基板を脱水処理する場合には、基板上に第一電極以降の任意の層が形成された状態でもよい。図１に示す素子では、第一電極２を形成した段階で脱水処理をしても、第二電極８を形成した後で脱水処理をしてもよい。また、図２に示す素子では、第二電極８の上に保護層９を形成した後で脱水処理をしてもよい。また、基板の脱水処理は一度だけに限定されるものではなく、第一電極を形成した段階と第二電極を形成した後に二度実施するなど、封止工程までに複数回脱水処理を実施してもよい。

【００１１】基板上には、少なくとも一部分が薄膜層の厚さを上回る高さをもつスペーサーを形成することもできる。このスペーサーは隔壁法において第二電極をパターニングするための隔壁として機能させたり、マスク蒸着法においてシャドーマスクが薄膜層を傷つけることを防止する層として機能させたり、発光領域を規定したり第一電極のエッジ部分を覆うための絶縁層などとして機能させることができる。このようなスペーサーの形成には専らフォトリソ法が用いられるが、この際に多量の水分が基板やスペーサーに吸着されることが多い。したがって、上記のようなスペーサーを形成する場合には、その形成工程後に基板を脱水処理することが好ましい。

【００１２】脱水処理方法は特に限定されないが、比較的容易に大きな効果が得られることから、加熱処理法あるいは減圧処理法を好ましい例として挙げることができる。

【００１３】加熱処理法は、常圧もしくは減圧雰囲気下で加熱することにより、構成部材の表面に吸着された水分の脱離を促進するものである。脱水効果を得るためには、加熱温度は５０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であればより好ましい。これらの数値は一概に決定されるものではなく、基本的には素子の特性に悪影響を及ぼさない範囲で、できるだけ高い温度で加熱することが好ましい。例えば、有機薄膜層を形成した後の基板については、加熱は有機薄膜の耐熱温度以下にする必要があるが、封止板についてはかなり高温で加熱することが可能である。また、スペーサーを形成した基板を比較的高温で脱水処理しておき、その後、有機薄膜層以降を形成してから、封止工程前に基板を比較的低温でもう一度脱水処理するなどして、全体的な脱水効果を高めることも可能である。

【００１４】脱水効果を高めるためには、その雰囲気も非常に重要な要件となり、低湿度雰囲気下で加熱することが好ましい。このようにすることで、構成部材から脱離した水分の再付着を抑制することができる。条件を一概に示すことはできないが、目安としては露点－３０℃以下の雰囲気であることが好ましく、－６０℃以下であればより好ましい。また、同様な効果は減圧雰囲気下で加熱することでも得ることが可能である。

【００１５】減圧処理法は、構成部材を減圧雰囲気下に置くことにより、表面に吸着された水分を除去するものである。脱水効果を高めるためには放置時間は長い方が好ましいが、上記の加熱処理法などと組み合わせて短時間のうちに大きな効果を得ることも可能である。

【００１６】上記のように脱水処理された構成部材でも、高湿度雰囲気下に放置するなどすると表面に水分が再付着してしまう。したがって、得られた脱水効果を十分に反映させるためには、脱離処理後の構成部材を低湿度あるいは減圧雰囲気中などに保持しておき、そのまま封止工程に用いることが好ましい。例えば、低湿度雰囲気下で基板と封止板とを貼り合わせることで封止を行う場合には、封止工程直前にその低湿度雰囲気下で脱水処理した構成部材を用いることが好ましい。

【００１７】本発明における封止方法としては基板と封止板とを貼り合わせればよく、特に限定されない。したがって、封止内部空間を低湿度の液体やガスで満たすことができる。前者の例としてはシリコーン系オイルやグリース、フッ化炭素系オイルなどの不活性液体が挙げられる。後者の例としてはヘリウム、アルゴンなどの希ガス類、窒素、二酸化炭素などの不活性ガスが挙げられるが、これらの中に酸素など比較的活性な気体が若干量含まれていてもよい。また、封止空間内部を真空に保持することも可能である。

【００１８】封止空間を低湿度ガスで満たす上記の方法はよく利用されるが、この状態は、基板と封止板とを低湿度雰囲気下で貼り合わせることで、容易に達成することができる。十分な封止効果を得るためには、低湿度雰囲気の露点は－３０℃以下であることが好ましく、－６０℃以下であればより好ましい。また、本封止方法は、封止工程直前にその低湿度雰囲気下で脱水処理した構成部材を用いる上でも好都合である。

【００１９】封止板にはガラス、樹脂、金属など水分透過率の小さい材料を板状もしくはフィルム状に形成したものを用いることができる。これらは単独系であっても、例えばポリエチレンなどの樹脂フィルム上にアルミニウムなどの金属を蒸着した複合系であってもよい。

【００２０】封止板の形状は特に限定されず、図３に示すような凹部２４を形成したり、図４に示すような脚部２５を形成するなどして、基板と封止板との接着位置を規定することもできる。このようにすることで、封止内部空間２３にガスやオイルを満たしたり、吸湿剤を設け

るための容積を確保することもできる。同様の効果は接着手段の厚みを大きくすることなどによっても得ることができる。また、あらかじめ封止板表面に、吸湿効果を有するゲッター膜などを形成したり、反射防止効果を有する黒色膜あるいは光吸収膜を形成しておくこともできる。前記吸湿剤としてはシリカゲル、ゼオライト、活性炭、酸化カルシウム、酸化ゲルマニウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、五酸化リン、塩化カルシウムなどを、前記ゲッター膜としてはアルミニウム、マグネシウム、バリウム、チタンなどの金属蒸着膜を例示することができる。

【００２１】基板と封止板との接着位置についても特に限定されず、接着手段が素子全体を覆うように位置してもよいが、発光の安定性の観点からは接着手段が発光領域に接しないように位置していることが好ましい。さらに、取り扱い上の観点からは、第一電極および第二電極のそれぞれ一部分が外部に露出するように封止されることが好ましい。また、基板に設けられたスルーホールを通じて電極を取り出すことも可能である。

【００２２】接着手段としては、比較的容易に大きな効果が得られることから、硬化性樹脂もしくは可塑性樹脂を用いることが好ましい。硬化性樹脂材料としてはエポキシ系、シリコーン系、アクリル系、ウレタン系などの公知材料を使用することができる。硬化方法の例としては紫外線照射法、熱硬化法、硬化剤混合法などが挙げられる。

【００２３】第一電極と第二電極は素子の発光のために十分な電流を供給するための役割を有するものであり、光を取り出すために少なくとも一方は透明であることが望ましい。通常、基板上に形成される第一電極を透明電極とし、これを陽極とする。

【００２４】好ましい透明電極材料としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、ＩＴＯなどをあげることができる。パターニングを施す目的からは、加工性に優れたＩＴＯを用いることが好ましい。

【００２５】第一電極をパターニングする場合には、ウエットエッチングを伴うフォトリソグラフィ法を用いることができる。第一電極のパターン形状は特に限定されず、用途によって最適パターンを選択すればよい。本発明では一定の間隔をあけて配置された複数のストライプ状電極を好的な例として挙げることができる。

【００２６】透明電極の表面抵抗を下げたり、電圧降下抑制のために、ＩＴＯには少量の銀や金などの金属が含まれていてもよく、また、錫、金、銀、亜鉛、インジウム、アルミニウム、クロム、ニッケルをＩＴＯのガイド電極として使用することも可能である。特に、クロムはブラックマトリックスとガイド電極の両方の機能を持たせることができることから好適な金属である。素子の消費電力の観点からは、ＩＴＯは低抵抗であることが望ましい。例えば、３００Ω／□以下のＩＴＯ基板(ＩＴＯ薄膜を形成した透明基板）であれば素子電極として機能するが、現在では１０Ω／□程度のＩＴＯ基板の供給も可能になっていることから、低抵抗品を使用することが特に望ましい。ＩＴＯの厚みは抵抗値に合わせて選ぶことができるが、通常１００～３００ｎｍである。ＩＴＯ膜形成方法は、電子ビーム法、スパッタリング法、化学反応法など特に制限を受けるものではない。

【００２７】透明電極は可視光線透過率が３０％以上あれば使用に大きな障害はないが、理想的には１００％に近い方が好ましい。基本的には可視光全域において同程度の透過率をもつことが好ましいが、発光色を変化させたい場合には積極的に光吸収性を付与させることも可能である。このような場合にはカラーフィルターや干渉フィルターを用いて変色させる方法が技術的に容易である。

【００２８】基板の材料は、表示または発光素子として機能するに適した光学的透明性、機械的強度、耐熱性などを有するものであれば、材質は特に限定されない。ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、無定形ポリオレフィンなどのプラスチック板やフィルム類を用いることができるが、ガラス板を用いるのが最も好ましい。ガラスの材質については、無アルカリガラスや酸化珪素膜などのバリアコートを施したソーダライムガラスなどが使用できる。厚みは機械的強度を保つのに十分な厚みがあればよいので、０．５ｍｍ以上あれば十分である。なお、上記第一電極もしくは基板には、公知技術を用いて反射防止機能を付加することができる。

【００２９】既に述べたスペーサーは、第一電極に接する状態で形成されることが多いので、十分な電気絶縁性を有することが好ましい。導電性のスペーサーを用いることもできるが、その場合は電極間の短絡を防止するための電気絶縁性部分を形成すればよい。スペーサー材料としては公知の材料を用いることが可能であり、無機物では酸化ケイ素をはじめとする酸化物材料、ガラス材料、セラミックス材料などを、有機物ではポリビニル系、ポリイミド系、ポリスチレン系、アクリル系、ノボラック系、シリコーン系などのポリマー系樹脂材料を好ましい例として挙げることができる。さらに、スペーサーの全体、もしくは基板あるいは第一電極と接する部分を黒色化することで、有機電界発光装置の表示コントラスト向上に寄与するブラックマトリクス的な機能をスペーサーに付加することもできる。このような場合のスペーサー材料としては、無機物ではケイ素、砒化ガリウム、二酸化マンガン、酸化チタンや酸化クロムと金属クロムとの積層膜などを、有機物では上記樹脂材料に、電気絶縁性を高めるために表面処理の施されたカーボンブラック系、フタロシアニン系、アントラキノン系、モノアゾ系、ジスアゾ系、金属錯塩型モノアゾ系、トリアリルメタン系、アニリン系などの公知の顔料や染料、あるいは上記無機材料粉末を混合した材料を好ましい例とし

て挙げることができる。

【００３０】スペーサーのパターニング方法は特に限定されないが、第一電極のパターニング工程後に基板全面にスペーサー層を形成し、公知のフォトリソ法を用いてパターニングする方法が工程的に容易である。フォトレジストを使用したエッチング法あるいはリフトオフ法によってスペーサーをパターニングしてもよいし、例示した上記樹脂材料に感光性を付加させた感光性スペーサー材料を用い、スペーサー層を直接露光、現像することでパターニングすることもできる。

【００３１】有機電界発光素子に含まれる薄膜層としては、１）正孔輸送層／発光層、２）正孔輸送層／発光層／電子輸送層、３）発光層／電子輸送層、そして４）以上の組合せ物質を一層に混合した形態の発光層、のいずれであってもよい。すなわち、素子構成として有機化合物からなる発光層が存在していれば、上記１）～３）の多層積層構造の他に４）のように発光材料単独または発光材料と正孔輸送材料や電子輸送材料を含む発光層を一層設けるだけでも良い。

【００３２】正孔輸送層は正孔輸送性物質単独で、あるいは正孔輸送性物質と高分子結着剤により形成される。正孔輸送性物質としては、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（３－メチルフェニル）－１，１’－ジフェニル－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）やＮ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－１，１’－ジフェニル－４，４’－ジアミン（ＮＰＤ）などに代表されるトリフェニルアミン類、Ｎ－イソプロピルカルバゾール、ビスカルバゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、オキサジアゾール誘導体やフタロシアニン誘導体に代表される複素環化合物、ポリマー系では前記単量体を側鎖に有するポリカーボネートやポリスチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン、ポリフェニレンビニレンなどが好ましいが、特に限定されるものではない。

【００３３】第一電極上にパターニングして形成される発光層の材料は、アントラセンやピレン、そして８－ヒドロキシキノリンアルミニウムの他には、例えば、ビススチリルアントラセン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ピロロピリジン誘導体、ペリノン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、チアジアゾロピリジン誘導体、ポリマー系では、ポリフェニレンビニレン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、そしてポリチオフェン誘導体などが使用できる。また、発光層に添加するドーパントとしては、ルブレン、キナクリドン誘導体、フェノキサゾン６６０，ＤＣＭ１、ペリノン、ペリレン、クマリン５４０，ジアザインダセン誘導体などがそのまま使用できる。

【００３４】電子輸送性物質としては、電界を与えられた電極間において陰極からの電子を効率よく輸送することが必要で、電子注入効率が高く、注入された電子を効率よく輸送することが望ましい。そのためには電子親和性が大きく、しかも電子移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時および使用時に発生しにくい物質であることが要求される。このような条件を満たす物質として８－ヒドロキシキノリンアルミニウム、ヒドロキシベンゾキノリンベリリウム、２－（４－ビフェニル）－５－（４－ｔ－ブチルフェニル）－１，３，４－オキサジアゾール（ｔ－ＢｕＰＢＤ）などのオキサジアゾール系誘導体、薄膜安定性を向上させたオキサジアゾール二量体系誘導体の１，３－ビス（４－ｔ－ブチルフェニル－１，３，４－オキサジゾリル）ビフェニレン（ＯＸＤ－１）、１，３－ビス（４－ｔ－ブチルフェニル－１，３，４－オキサジゾリル）フェニレン（ＯＸＤ－７）、トリアゾール系誘導体、フェナントロリン系誘導体などがある。

【００３５】以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ（Ｎ－ビニルカルバゾール）、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンエーテル、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【００３６】上記正孔輸送層、発光層、電子輸送層などの有機層の形成方法は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング法などがある。特に限定されるものではないが、通常は、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着などの蒸着法が特性面で好ましい。層の厚みは、有機層の抵抗値にもよるので限定することはできないが、経験的には１０～１０００ｎｍの間から選ばれる。

【００３７】第二電極となる陰極は、電子を本素子の発光層に効率よく注入できる物質であれば特に限定されない。従って、アルカリ金属などの低仕事関数金属の使用も可能であるが、電極の安定性を考えると、白金、金、銀、銅、鉄、錫、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれら金属と低仕事関数金属との合金などが好ましい例として挙げられる。また、あらかじめ有機層に低仕事関数金属を微量ドーピングしておき、その後に比較的安定な金属を陰極として成膜することで、電極注入効率を高く保ちながら安定な電極を得ることもできる。これらの電極の作製法も抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法などのドライプロセスが好ましい。

【００３８】第二電極上には必要に応じて保護層を形成することができる。保護層としては既に例示した第一電

極および第二電極材料の他に、酸化ケイ素、酸化ガリウム、酸化チタン、窒化ケイ素などの無機材料、各種高分子材料、有機電界発光素子を構成する有機材料を用いることができる。なかでも窒化ケイ素は水分に対するバリア性に優れた好適な保護層材料である。これら保護膜は蒸着法、スパッタリング法、ＣＶＤ法などによって形成される。

【００３９】

【実施例】以下、実施例および比較例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【００４０】実施例１

厚さ１．１ｍｍの無アルカリガラス表面にスパッタリング蒸着法によって厚さ１３０ｎｍのＩＴＯ透明電極膜が形成されたＩＴＯガラス基板（ジオマテック社製）を用意した。このＩＴＯ膜をフォトリソ法を用いてパターニングした後、４６ｍｍ×３８ｍｍの大きさに切断して、基板中央部に幅１２ｍｍのＩＴＯ膜（第一電極）を有する基板を作製した。

【００４１】この基板を洗浄してから蒸着機にセットし、2×10^{-4}Ｐａ以下の真空度まで排気した。１５ｍｍ角の開口部を有する発光層用シャドーマスクを配置した状態で、水晶振動子による膜厚モニター表示値で銅フタロシアニン２０ｎｍ、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジナフチル－１，１’－ジフェニル－４，４’－ジアミン（ＮＰＤ）１００ｎｍおよびＡｌｑ，１００ｎｍを蒸着した。その後、薄膜層をリチウム蒸気に曝してドーピング（膜厚換算量０．５ｎｍ）した。次に、５×１２ｍｍの開口部を４つ有する第二電極用シャドーマスクに交換し、真空度3×10^{-4}Ｐａ以下でアルミニウムを２００ｎｍの厚さに蒸着して、第二電極をパターニングした。このようにして基板上に４つの緑色発光領域を有する有機電界発光素子を作製した。

【００４２】本素子を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で２０分間保持した後に、露点－１００℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。該低湿度雰囲気下にて、基板とガラス板とを硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止をした。

【００４３】得られた素子を６０℃、８０％ＲＨの雰囲気下に放置したところ、２００時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【００４４】比較例１

有機電界発光素子の作製までは実施例１と同様にした。素子を蒸着機から取り出し、アルゴンガスによる雰囲気下に２０分間保持した後に、露点－１００℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。その後、実施例１と同様に封止をした。

【００４５】得られた素子を６０℃、８０％ＲＨの雰囲気下に放置したが、減圧雰囲気下に置くことによる脱水処理を施さなかったために、２００時間以内にダークスポットの直径が２倍以上に拡大した。

【００４６】実施例２

有機電界発光素子の作製までは実施例１と同様にした。素子を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で２０分間保持した後に、露点－１００℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。該低湿度雰囲気下にてホットプレートを用いて本素子および封止板を８５℃で１０分間加熱処理した後、実施例１と同様に封止をした。

【００４７】得られた素子を８０℃、８０％ＲＨの雰囲気下に放置したところ、２００時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【００４８】比較例２

加熱処理しなかったこと以外は実施例２と同様にして得られた素子を８０℃、８０％ＲＨの雰囲気下に放置したが、加熱による脱水処理を施さなかったために、２００時間以内にダークスポットの直径が２倍以上に拡大した。

【００４９】実施例３

発光層パターニング用として、図５に示したようにマスク部分と補強線とが同一平面内に形成されたシャドーマスクを作製した。１枚のシャドーマスクの外形は１２０×８４ｍｍ、マスク部分３１の厚さは２５μｍであり、長さ６４ｍｍ、幅１００μｍのストライプ状開口部３２がピッチ３００μｍで２７２本配置されている。各ストライプ状開口部には、開口部と直交する幅２０μｍ、厚さ２５μｍの補強線３３が１．８ｍｍ間隔に形成されている。それぞれのシャドーマスクは外形が等しい幅４ｍｍのステンレス鋼製フレーム３４に固定されている。

【００５０】第二電極パターニング用として、図６および図７に示すようにマスク部分３１の一方の面３５と補強線３３との間に隙間３６が存在する構造の同一のシャドーマスクを４枚用意した。シャドーマスクの外形は１２０×８４ｍｍ、マスク部分の厚さは１００μｍであり、長さ１００ｍｍ、幅２５０μｍのストライプ状開口部３２がピッチ３００μｍで２００本配置されている。マスク部分の上には、幅４０μｍ、厚さ３５μｍ、対向する二辺の間隔が２００μｍの正六角形構造からなるメッシュ状の補強線が形成されている。隙間の高さはマスク部分の厚さと等しく１００μｍである。各々のシャドーマスクは発光層用シャドーマスクと同様のステンレス鋼製のフレームに固定して用いられる。

【００５１】第一電極は以下の通りパターニングした。実施例１で用いたＩＴＯガラス基板を１２０×１００ｍｍの大きさに切断した。ＩＴＯ基板上にフォトレジストを塗布して、通常のフォトリソグラフィ法による露光、現像によってフォトレジストをパターニングした。ＩＴＯの不要部分をエッチングして除去した後、フォトレジストを除去することで、ＩＴＯ膜を長さ９０ｍｍ、幅７０μｍのストライプ形状にパターニングした。このスト

ライプ状第一電極は１００μｍピッチで８１６本配置されている。

【００５２】次にスペーサーを以下のように形成した。ポリイミド系の感光性コーティング剤(東レ社製、ＵＲ－３１００）をスピンコート法により前記第一電極を形成した基板上に塗布して、クリーンオーブンによる窒素雰囲気下で８０℃、１時間プリベーキングした。この塗布膜にフォトマスクを介してパターン露光をし、現像には東レ社製ＤＶ－５０５を用いて、感光性コーティング剤をパターニングした。その後、クリーンオーブン中で１８０℃、３０分間、さらに２５０℃、３０分間ベーキングして、第一電極に直交するスペーサーを形成した。このスペーサーは、長さ９０ｍｍ、幅５０μｍ、高さ４μｍであり、３００μｍピッチで２０１本配置されている。このスペーサーの電気絶縁性は良好であった。

【００５３】次に、この基板を真空中で約３０分間、１００℃に加熱して脱水処理を実施した。この基板を洗浄した後、真空蒸着機内にセットした。本蒸着機では、真空中においてそれぞれ１０μｍ程度の精度で基板とマスクの位置合わせができ、マスクを交換することが可能である。

【００５４】発光層を含む薄膜層は、抵抗線加熱方式による真空蒸着法によって以下のように形成した。なお、蒸着時の真空度は2×10^{-4}Ｐａ以下であり、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。

【００５５】まず、図８に示すような配置において、水晶振動子による膜厚モニター表示値で、銅フタロシアニンを３０ｎｍ、ビス（Ｎ－エチルカルバゾール）を１２０ｎｍ基板全面に蒸着して正孔輸送層５を形成した。

【００５６】次に、発光層用シャドーマスクを基板前方に配置して両者を密着させ、基板後方にはフェライト系板磁石（日立金属社製、ＹＢＭ－１Ｂ）を配置した。この際、図９および図１０に示したように、ストライプ状第一電極２がシャドーマスクのストライプ状開口部３２の中心に位置し、補強線３３がスペーサー４の位置と一致し、かつ補強線とスペーサーが接触するように配置される。この状態で、０．３ｗｔ％の１，３，５，７，８－ペンタメチル－４，４－ジフロロ－４－ボラ－３ａ，４ａ－ジアザ－ｓ－インダセン（ＰＭ５４６）をドービングした８－ヒドロキシキノリン－アルミニウム錯体（Ａｌｑ₃）を４３ｎｍ蒸着し、緑色発光層をパターニングした。

【００５７】次に、前記緑色発光層のパターニングと同様にして、シャドーマスクを交換して、発光層用マスク４枚を取り付け、１ピッチ分ずらした位置の第一電極パターンに位置合わせして、１ｗｔ％の４－（ジシアノメチレン）－２－メチル－６－（ジュロリジルスチリル）ピラン（ＤＣＪＴ）をドービングしたＡｌｑ₃を３０ｎｍ蒸着して、赤色発光層をパターニングした。

【００５８】さらに、シャドーマスクを交換し、第三の発光層用シャドーマスク４面を取り付け、さらに１ピッチ分ずらした一の第一電極パターンに位置合わせして、４，４’－ビス（２，２’－ジフェニルビニル）ジフェニル（ＤＰＶＢｉ）を４０ｎｍ蒸着して、青色発光層をパターニングした。緑色、赤色、青色それぞれの発光層は、ストライプ状第一電極の３本ごとに配置され、第一電極の露出部分を完全に覆っている。

【００５９】次に、図１１に示したような配置において、ＤＰＶＢｉを７０ｎｍ、Ａｌｑ₃を２０ｎｍ基板全面に蒸着した。この後に、薄膜層をリチウム蒸気に曝してドービング（膜厚換算量０．５ｎｍ）した。

【００６０】第二電極は抵抗線加熱方式による真空蒸着法によって以下のように形成した。なお、蒸着時の真空度は3×10^{-4}Ｐａ以下であり、蒸着中は２つの蒸着源に対して基板を回転させた。

【００６１】前記発光層のパターニングと同様に、第二電極用シャドーマスクを基板前方に配置して両者を密着させ、基板後方には磁石を配置した。この際、図１２および図１３に示すように、スペーサー４がマスク部分３１の位置と一致するように両者は配置される。この状態でアルミニウムを４００ｎｍの厚さに蒸着して第二電極８をパターニングした。第二電極は、間隔をあけて配置された複数のストライプ状にパターニングされている第一電極と直交する配置で、間隔をあけて配置された複数のストライプ状にパターニングされている。

【００６２】最後に、図１１に示したような配置において、一酸化珪素を２００ｎｍ電子ビーム蒸着法によって基板全面に蒸着して、保護層を形成した。

【００６３】このようにして、図１４および図１５に示すように、幅７０μｍ、ピッチ１００μｍ、本数８１６本のＩＴＯストライプ状第一電極上に、パターニングされた緑色発光層、赤色発光層および青色発光層が形成され、第一電極と直交するように幅２５０μｍ、ピッチ３００μｍのストライプ状第二電極が２００本配置された単純マトリクス型カラー有機電界発光素子を作製した。赤、緑、青の３つの発光領域が１画素を形成するので、本発光素子は３００μｍピッチで２７２×２００画素を有する。

【００６４】本素子を蒸着機から取り出し、ロータリーポンプによる減圧雰囲気下で２０分間保持した後に、露点－１００℃以下のアルゴン雰囲気下に移した。該低湿度雰囲気下にて、基板とガラス板とを硬化性エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止をした。

【００６５】得られた素子を６０℃、８０％ＲＨの雰囲気下に放置したところ、２００時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【００６６】比較例３

スペーサー形成後、薄膜層形成前に基板を脱水処理しなかったこと以外は、実施例３と同様に素子の作製および封止をした。得られた素子を６０℃、８０％ＲＨの雰囲

気下に放置したが、２００時間以内にダークスポットの直径が2倍以上に拡大した。

実施例4

電子輸送層の形成までは実施例３と同様に行った。第二電極の形成においては、第一電極と直交して形成され、３００μｍピッチで２０１本存在するスペーサーを隔壁法における隔壁として利用し、隔壁が存在する領域にアルミニウムを蒸着して第二電極パターニングを行った。その後の保護層形成から封止までは実施例３と同様にした。

【００６７】得られた素子を６０℃、８０％ＲＨの雰囲気下に放置したところ、２００時間経過後でもダークスポットはほとんど拡大しなかった。

【００６８】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子の製造方法では、脱水処理により構成部材の表面に吸着している水分量を減少させてから封止を行うために、封止内部空間が低湿度に保持され、ダークスポットの経時的拡大を再現性よく抑制することができる。特に水分の再蒸発が起こりやすい高温での保存試験においてこの効果が大きく、素子の信頼性や耐環境性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明で製造される有機電界発光素子の一例を示す断面図。

【図２】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

【図３】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

【図４】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

【図５】発光層パターニング用シャドーマスクの一例を示す平面図。

【図６】第二電極パターニング用シャドーマスクの一例を示す平面図。

【図７】図６のＸＸ’断面図。

【図８】正孔輸送層の形成方法の一例を説明するＸＸ’断面図。

【図９】発光層パターニング方法の一例を説明するＸＸ’断面図。

＊【図１０】発光層パターニング方法の一例を説明するＹＹ’断面図。

【図１１】電子輸送層の形成方法の一例を説明するＸＸ’断面図。

【図１２】第二電極パターニング方法の一例を説明するＸＸ’断面図。

【図１３】第二電極パターニング方法の一例を説明するＹＹ’断面図。

【図１４】本発明で製造される有機電界発光素子の別の一例を示す断面図。

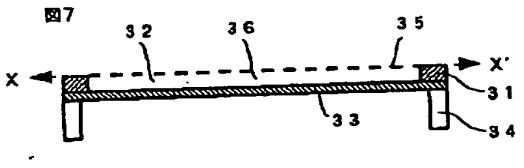
【図１５】図１４のＸＸ’断面図。

【符号の説明】

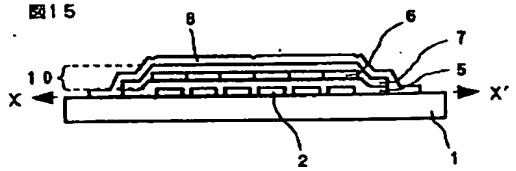
１　基板
２　第一電極
３　駆動源
４　スペーサー
５　正孔輸送層
６　発光層
７　電子輸送層
８　第二電極
９　保護層
１０　薄膜層
１１　正孔輸送材料
１２　発光材料
１３　電子輸送材料
１４　第二電極材料
２１　封止板
２２　接着手段
２３　封止内部空間
２４　凹部
２５　脚部
３０　シャドーマスク
３１　マスク部分
３２　開口部
３３　補強線
３４　フレーム
３５　マスク部分の一方の面
３６　隙間

＊

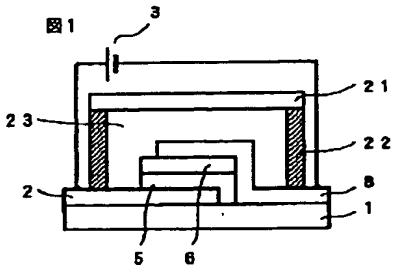
【図７】



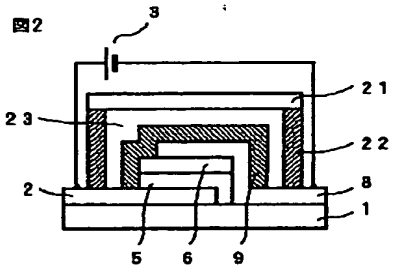
【図１５】



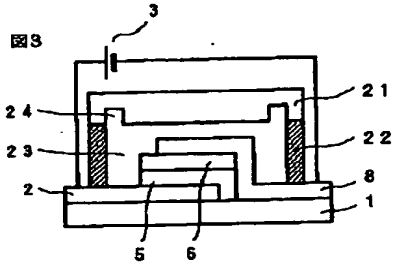
【図１】



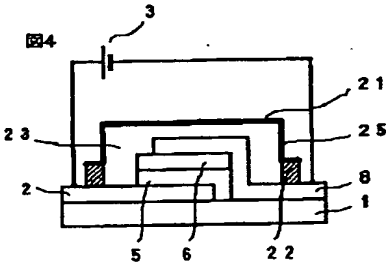
【図２】



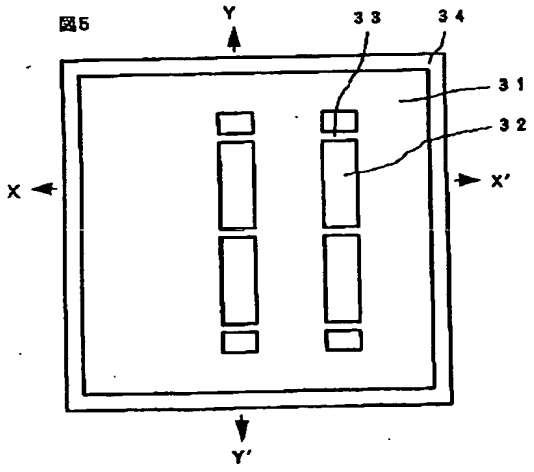
【図３】



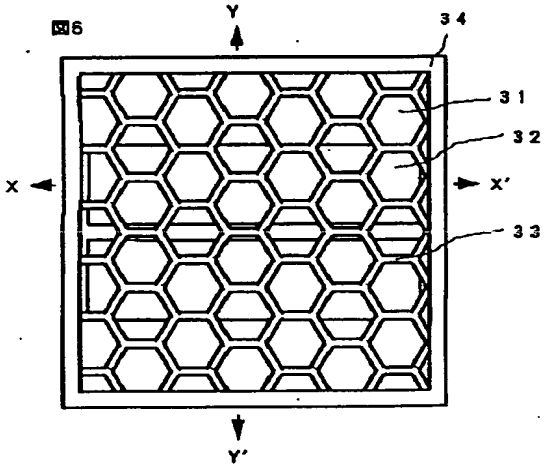
【図４】



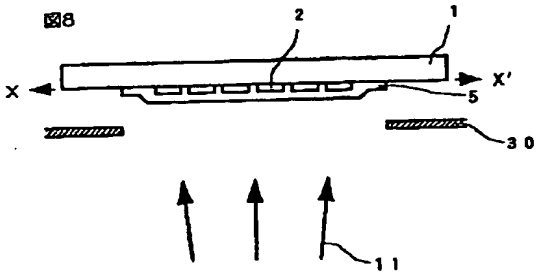
【図５】



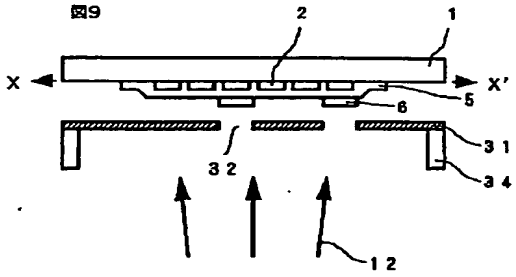
【図６】



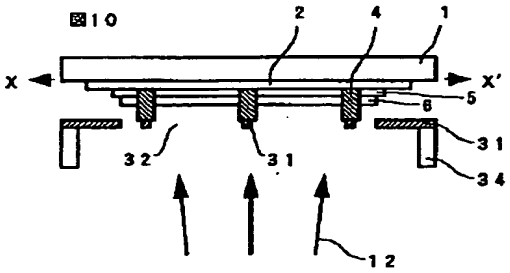
【図８】



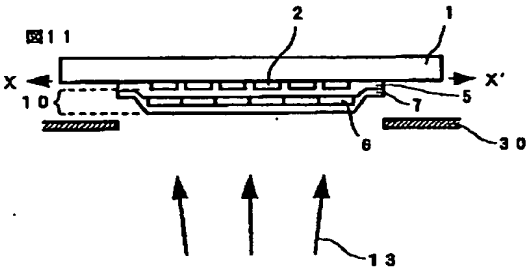
【図９】



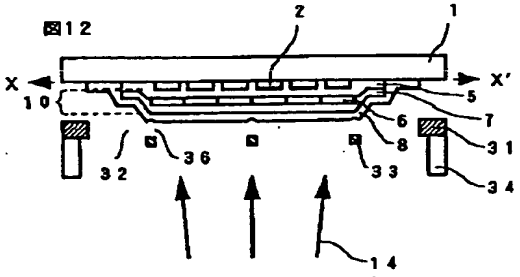
【図１０】



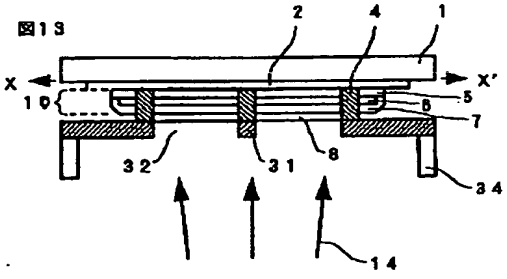
【図１１】



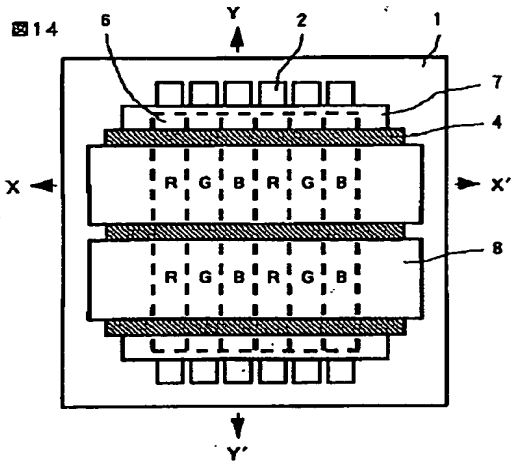
【図１２】



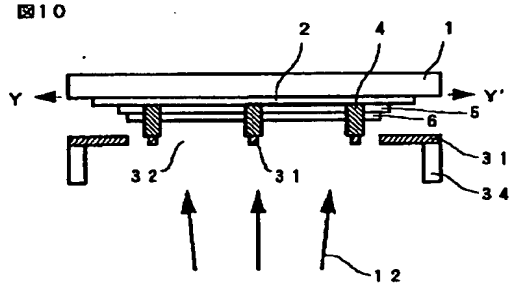
【図１３】



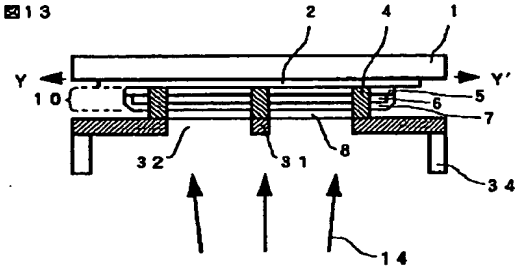
【図１４】



【手続補正書】
【提出日】平成１１年１０月６日（１９９９．１０．６）
【手続補正１】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図１０
【補正方法】変更
【補正内容】
【図１０】



＊【手続補正２】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図１３
【補正方法】変更
【補正内容】
【図１３】



＊

フロントページの続き

Ｆターム(参考)　3K007 AB06 AB13 BA06 BB01 BB04
CB01 DA01 DB03 EB00 FA02
FA03